

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335709

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/12
 C08J 3/12
 C08K 3/00
 C08K 3/16
 C08K 3/22
 C08K 3/26
 C08K 3/28
 C08K 3/30
 C08K 3/32
 C08K 3/38
 C08K 5/057
 C08K 5/09
 C08K 5/19
 C08K 5/3412
 C08L101/14
 C09B 67/46
 C09C 1/40
 C09C 3/10

(21)Application number : 2001-080472

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 21.03.2001

(72)Inventor : KIN JINKA
 BOKU SHIYOUSHI

(30)Priority

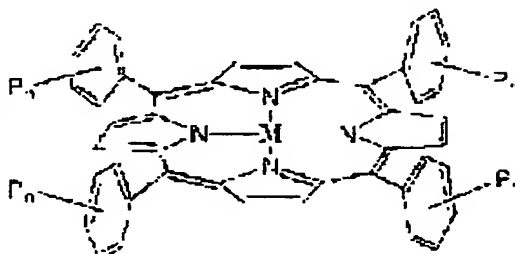
Priority number : 2000079209 Priority date : 22.03.2000 Priority country : JP

(54) FUNCTIONAL REVERSE MICROEMULSION AND MICROPARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a reverse microemulsion containing an amphipathic star polymer in which the central skeleton is a porphyrin exhibiting photocatalytic function, or the like and at least one metal salt, at least one water-soluble polymer, or at least one pigment and to prepare microparticles comprising a composite material of the amphipathic star polymer with a metal oxide or a metal salt and formed by a chemical reaction in the reverse microemulsion.

SOLUTION: Provided are a functional reverse microemulsion prepared by dispersing an aqueous liquid in a hydrophobic oily medium containing its amphipathic star polymer in which arms are made of an amphipathic polymer and the central skeleton is the porphyrin or a metal porphyrin and which is represented by the formula (wherein P is an amphipathic linear polymer bonded to the corresponding benzene ring; M is a hydrogen or a metal atom; and (n) is an integer of 1-3) and the microparticle comprising a composite material of the amphipathic star polymer with the metal oxide or the metal salt and formed by the chemical reaction in the emulsion.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335709

(P 2 0 0 1 - 3 3 5 7 0 9 A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001. 12. 4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C08L101/12		C08L101/12	
C08J 3/12		C08J 3/12	2
C08K 3/00		C08K 3/00	
3/16		3/16	
3/22		3/22	

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-80472 (P 2001-80472)	(71) 出願人	000173751 財団法人川村理化学研究所 千葉県佐倉市坂戸631番地
(22) 出願日	平成13年 3 月21日 (2001. 3. 21)	(72) 発明者	金 仁華 東京都豊島区駒込 1-14-2-601
(31) 優先権主張番号	特願2000-79209 (P2000-79209)	(72) 発明者	朴 鐘震 千葉県四街道市めいわ 3-23-16
(32) 優先日	平成12年 3 月22日 (2000. 3. 22)	(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

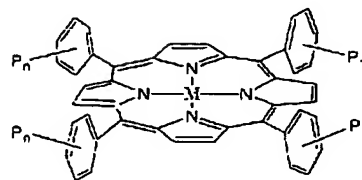
(54) 【発明の名称】 機能性逆マイクロエマルジョン、及び微粒子

(57) 【要約】

【課題】 光触媒機能等を有するポルフィリンを中心骨格に有し、種々の金属塩、水溶性高分子又は色素を含有する両親媒性星型ポリマーの逆マイクロエマルジョン、該逆マイクロエマルジョン中での化学反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物又は金属塩との複合体からなる微粒子を提供する。

【解決手段】 下記の一般式で表される、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリン又は金属ポルフィリンを中心骨格に有する両親媒性星型ポリマーを含有する、疎水性の油性媒体中に水性液体を分散させた機能性逆マイクロエマルジョン、及び該エマルジョン中で化学反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物又は金属塩との複合体からなる微粒子。

【化1】



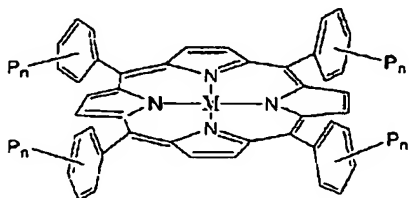
(式中、Pはベンゼン環に結合した両親媒性を有する線状ポリマーを、Mは水素、又は金属原子を表し、nは1～3の整数を表わす。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表される、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリン又は金属ポルフィリンを中心骨格に有する両親媒性星型ポリマーを含有する、疎水性の油性媒体中に水性液体を分散させたことを特徴とする機能性逆マイクロエマルジョン。

一般式(I)

【化1】



(式中、Pはベンゼン環に結合した両親媒性を有する線状ポリマーを表し、Mは水素、又は金属原子を表し、金属原子は鉄、マンガン、亜鉛、銅、錫、モリブテニウム、又はルテニウムの如き遷移金属、又は、ユウロピウム、ガドリニウムの如き稀土金属類のうちから選ばれる金属を表し、nは1～3の整数を表す。)

【請求項2】 疎水性の油性媒体に金属アルコキシドを含有する請求項1に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項3】 金属アルコキシドが、アルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコン及びアルミニウムアルコキシドからなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項2に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項4】 水性液体に水溶性高分子を含有する請求項1、2又は3に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項5】 水溶性高分子がポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド類、ポリオキサソリン類からなる群から選ばれる1種以上の合成ポリマー、又は水溶性高分子がポリペプチド類、DNA類、ポリサッカライド類からなる群から選ばれる1種以上の生体高分子である請求項4に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項6】 水性液体に水溶性金属塩類を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項7】 水溶性金属塩類の金属がカルシウム、バリウム、鉄、マンガン、亜鉛、銅、カドミニウム、パラジウム、プラチウム、モリブデン、ルテニウム、銀、金、ジルコニウム、セシウム、イリジウム、ユウロジウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる金属である請求項6に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項8】 水性液体に陰イオン性化合物、又は水溶性還元剤化合物を含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項9】 陰イオン性化合物が塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム及び硫黄化ナトリウムからなる群から選ばれる化合物である請求項8に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項10】 水溶性還元剤化合物が水素化硼素ナトリウム、しゅう酸、しゅう酸ナトリウム及びヒドラジンからなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項8に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

10 【請求項11】 水性液体に水溶性色素を含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項12】 水溶性色素がロダミン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、スチルバゾール類からなる群から選ばれる1種以上の色素である請求項11に記載の機能性逆マイクロエマルジョン。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載の機能性逆マイクロエマルジョン中で、金属アルコキシドのゾルゲル反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物との複合体からなる微粒子。

20 【請求項14】 金属酸化物が酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコン、酸化アルミニウムからなる群から選ばれる1種以上である、請求項13に記載の両親媒性星型ポリマーと金属酸化物との複合体からなる微粒子。

【請求項15】 請求項1～12のいずれか1項に記載の逆マイクロエマルジョン中で、金属塩のイオン交換反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属塩との複合体からなる微粒子。

【請求項16】 金属塩が、カルシウム、バリウム、鉄、マンガン、亜鉛、銅、カドミニウム、パラジウム、プラチウム、モリブデン、ルテニウム、銀、金、ジルコニウム、セシウム、イリジウム、ユウロジウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる金属のハロゲン化金属、硫黄化金属、炭酸化金属、リン酸化金属である請求項15に記載の星型ポリマーと金属塩との複合体からなる微粒子。

【請求項17】 金属塩が、カルシウム、バリウム、鉄、マンガン、亜鉛、銅、カドミニウム、パラジウム、プラチウム、モリブデン、ルテニウム、銀、金、ジルコニウム、セシウム、イリジウム、ユウロジウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる金属のハロゲン化金属、硫黄化金属、炭酸化金属、リン酸化金属である請求項15に記載の星型ポリマーと金属塩との複合体からなる微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光機能、触媒機能、色素機能を有するポルフィリン又は金属ポルフィリンを中心骨格に有する両親媒性星型ポリマーを含む油性媒体を水又は水溶液中に分散して得られる逆マイクロエマルジョン、及び該逆マイクロエマルジョン中で化学反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属又は金属塩との複合体からなる微粒子に関するものである。

【0002】本発明は、星型ポリマーの自己組織化による逆マイクロエマルジョンの油性媒体中に潜在的重合可能な金属アルコキシド類を含有する逆相マイクロエマルジョンに関するものである。更に、本発明は、逆マイ

クロエマルジョンの水滴中、様々な水溶性物質、例えば、水溶性金属塩類、水溶性ポリマー、水溶性生体ポリマー、水溶性色素を含有する逆マイクロエマルジョンに関するものである。

【0003】

【従来の技術】逆マイクロエマルジョンは産業上重要な技術として、80年代後半から急速に成長し、マイクロ反応器としてさまざまな微小粒子、微小クリスタル材料、例えば、無機材料、有機・無機ハイブリッド材料、半導体材料、色素材料などの製造に広く利用されている。

【0004】逆マイクロエマルジョン及びその製造技術は、通常低分子の中性界面活性剤、例えば、商品名Triton X-100：ポリ（オキシエチレン）テオキシルオクチルフェニルエーテル、又はイオン性界面活性剤、例えば、商品名AOT：ビス（2-エチルヘキシル、スルフォコハク酸エステル等を用いるものが多い。

【0005】最近、線状の両親媒性ブロックポリマーを界面活性剤とする逆マイクロエマルジョンの製造が注目されている。低分子界面活性剤、又は両親媒性ブロックポリマーからの逆マイクロエマルジョンをマイクロ反応器としての応用は近年、急速に展開され、先端材料創製の重要な根幹技術となると考えられている。

【0006】例えば、水溶性スルフォニウムモノマーから共役系光導電性ポリマー、ポリ（p-フェニレンビレン）の合成を逆相マイクロエマルジョン中で行うことで、分子量が大きく伸びた製品が得られることが知られている「ケミストリー・オブ・マテリアルズ（Chem. Mater.）10巻、1065頁、1998年」。

【0007】また、無機半導体材料、金属触媒材料の製造を逆マイクロエマルジョン中で行うことにより、それらの粒径、表面構造がナノスケールで制御されることも知られている「ケミカル・レビュー（Chem. Reviv）、87巻、877頁、1987年；ネイチャー（Nature）、403巻、65頁、2000年」。

【0008】また、基盤表面をメタルアルコキシド含有の逆マイクロエマルジョン液に浸けることで、秩序性を有する膜が製造されることも知られている「ラングミュアル（Langmuir）、13巻、4295頁、1997年」。両親媒性ブロックポリマーを逆マイクロエマルジョンの界面活性剤又は分散剤とする場合、その水滴中で成長する金属微粒子に分散剤のポリマーがハイブリッドされることも提示されている「ケミストリー・オブ・マテリアルズ（Chem. Mater.）、7巻、1178頁、1995年」。

【0009】しかしながら、上記方法での逆マイクロエマルジョンの製造は、通常、慣用低分子界面活性剤（AOT、Triton X-100など）、高分子界面活性剤（ポリエチレンオキシド-ブロッカーポリプロピレンオキシド、ポリスチレン-ブロッカーポリメタクリル酸

など）を用いることで製造されている。即ち、界面活性剤は水滴をオイル中に分散する働き以外、他の機能は有していなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、光機能、触媒機能、色素機能を有するポルフィリンを中心骨格に有し、種々の金属塩、水溶性高分子又は色素を含有する両親媒性星型ポリマーの逆マイクロエマルジョン、該逆マイクロエマルジョン中での化学反応により形成される、光触媒支持体等に有用な、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物又は金属塩との複合体からなる微粒子を提供することにある。

【0011】

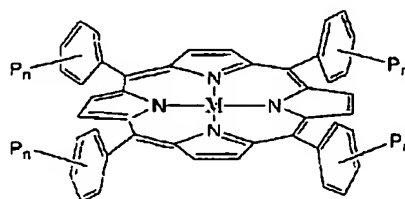
【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、一般式（I）で表される、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリン又は金属ポルフィリンを中心骨格に有する両親媒性星型ポリマーをオイル中に溶解させ、更にその溶液に水又は水溶性化合物の水溶液を加え、その水・有機混合物を攪拌することで、水滴が有機相に分散された逆マイクロエマルジョンが容易かつ安定に形成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は、一般式（I）で表される、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリン又は金属ポルフィリンを中心骨格に有する両親媒性星型ポリマーを含有する、疎水性の油性媒体中に水性液体を分散させたことを特徴とする機能性逆マイクロエマルジョンである。

一般式（I）

【0013】

【化2】



【0014】（式中、Pはベンゼン環に結合した両親媒性を有する線状ポリマーを表し、Mは水素、又は金属原子を表し、金属原子は鉄、マンガン、亜鉛、銅、錫、モリブデン、又はルテニウムの如き遷移金属、又は、ユウロピウム、ガドリニウムの如き稀土金属類のうちから選ばれる金属を表し、nは1～3の整数を表す。）

【0015】本発明の機能性逆マイクロエマルジョンは、疎水性の油性媒体にメタルアルコキシドを含有し、該メタルアルコキシドが、特にアルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコン及びアルミニウムアルコキシドからなる群から選ばれる1種以上の化合物であるものや、水性液体に水溶性高分子を含有し、該水溶性高分子が特にポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポ

リアクリルアミド類、ポリオキサゾリン類からなる群から選ばれる1種以上の合成ポリマー、又は水溶性高分子がポリペプチド類、DNA類、ポリサッカライド類からなる群から選ばれる1種以上の生体高分子であるものを含む。

【0016】本発明は、水性液体に水溶性金属塩類を含有し、該水溶性金属塩類の金属が、特にカルシウム、バリウム、鉄、マンガン、亜鉛、銅、カドミニウム、パラジウム、プラチウム、モリブデン、ルテニウム、銀、金、ジルコニウム、セシウム、イリジウム、ユウロジウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる金属である機能性逆マイクロエマルジョンを含む。

【0017】また、本発明は、水性液体に陰イオン性化合物、又は水溶性還元剤化合物を含有し、該陰イオン性化合物が、特に塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム及び硫酸化ナトリウムからなる群から選ばれる化合物であり、また水溶性還元剤化合物が特に水素化硼素ナトリウム、しゅう酸、しゅう酸ナトリウム及びヒドラジンからなる群から選ばれる1種以上の化合物である機能性逆マイクロエマルジョンや、水性液体に水溶性色素を含有し、該水溶性色素が、特にロダミン類、ボルフィリン類、フタロシアニン類、スチルバゾール類からなる群から選ばれる1種以上の色素である機能性逆マイクロエマルジョンを含む。

【0018】更に、本発明は、上述の機能性逆マイクロエマルジョンを化学反応の場として用い、その液体スフェアの界面での反応、又はそのスフェア内部での化学反応を経て星型ポリマーと金属化合物、又は金属クラスターとハイブリッドされた微粒子を提供し、特に、その微粒子として、その形が球状微粒子、中空球状微粒子などの微粒子を提供する。中でも、メタルアルコキシドのゾルゲル反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物との複合体からなる微粒子を含み、特に該金属酸化物が酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムからなる群から選ばれる1種以上である微粒子を含む。

【0019】また、本発明は、金属塩のイオン交換反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属塩との複合体からなる微粒子を含み、該金属塩が、特にカルシウム、バリウム、鉄、マンガン、亜鉛、銅、カドミニウム、パラジウム、プラチウム、モリブデン、ルテニウム、銀、金、ジルコニウム、セシウム、イリジウム、ユウロジウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる金属のハロゲン化金属、硫酸化金属、炭酸化金属、リン酸化金属である星型ポリマーと金属塩との複合体からなる微粒子を含むものである。

【0020】

【発明の実施の形態】今までの界面活性剤との概念と異なって、界面活性剤として働く分子そのものに機能団を

持たせ、それらにより形成される機能性逆マイクロエマルジョンはその機能団に固有する付加機能を有することができる。このような逆マイクロエマルジョンは、触媒機能を有するマイクロ反応器、機能団埋め込みの複合微粒子、又は多層膜材料（ガスセンサー、バイオセンサー、光センサー、メモリ材料、ガン診断剤・治療剤など）製造の為に新しい技術となりうる。

【0021】従来の方法での界面活性剤は線状の分子構造の物質からなり、それらにより形成される逆マイクロエマルジョンは、そのドメイン構造及びその長期安定性における信頼性が落ちる。界面活性剤として働く高分子に、線状構造ではなく、分岐構造を持たせることは、分岐性を持つ両親媒性ポリマーの分岐鎖同士の絡み合い相互作用が逆マイクロエマルジョンにおける水滴ドメインの安定性向上に有益であると考えられる。

【0022】従って、本発明者らは、両親媒性ポリマーをアームとし、ボルフィリン又は金属ボルフィリンを中心骨格に有する両親媒性星型ポリマーを含有する、疎水性の油性媒体中に水性液体を分散させた機能性逆マイクロエマルジョンを作成した。これにより、一個の高分子に一個だけのボルフィリン残基が含有されるため、低分子ボルフィリンで、よく見られる π 平面会合を完全に防ぐことができる。

【0023】即ち、ボルフィリン分子は分子レベルでの階層性を有する星型高分子中に孤立化される。それと同時に、ボルフィリン周辺のアーム構造には制御された両親媒性が付与され、それらのアームは水とオイル（疎水性油性媒体）中で自己組織化する。これにより、分子レベルで孤立化されたボルフィリンは空間軸を持った液体スフェア中に取り込まれる。

【0024】この過程では、又、アームの両親媒性、即ち、アームの疎・親水性配列による逆マイクロエマルジョンの形成には、規則的な分子配向が可能となる。即ち、コアであるボルフィリンは液体スフェアの水中に含まれるか、又は、それとは逆のアームの分子配向により、コアであるボルフィリンは液体スフェアの外層に伸び広がることもできる。

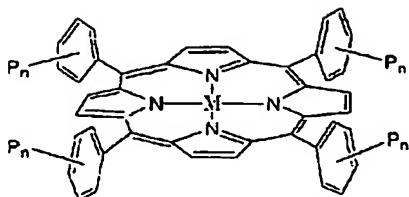
【0025】従って、アームの両親媒性ブロックのシーケンスを変えることで、得られる液体スフェアにおけるボルフィリンの位置を制御できる。このように、マイクロ又はサブマイクロスケールの液体スフェアに含有されるボルフィリンの位置を制御することにより、液体スフェアの各種機能を高度に発現させることができる。

【0026】本発明で使用するボルフィリンを中心骨格とする両親媒性星型ポリマーは、星型ポリマーの中心にボルフィリンを固定し、ボルフィリン骨格中のベンゼン環上に、両親媒性基を有する線状ポリマーからなる置換基が置換した分子構造を有するものであって、一般式

(I)

【0027】

【化 3】



【0028】(式中、Pはベンゼン環に結合した両親媒性を有する線状ポリマーを表し、Mは水素、又は金属原子を表し、金属原子は鉄、マンガン、亜鉛、銅、錫、モリブテニウム、又はルテニウムの如き遷移金属、又は、ユウロピウム、ガドリニウムの如き稀土金属類のうちから選ばれる金属を表し、nは1～3の整数を表わす。)で表わされる。

【0029】ここで、ベンゼン環に結合した両親媒性を有する線状ポリマーとは、例えば、ポリオキサゾリン、ポリスチレン、ポリアクリルアミドやポリアクリレート類のブロック共重合体又はランダム共重合体である。

【0030】両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリンを中心骨格に有する星型ポリマーの一般的な合成方法は、例えば、ハロゲン化メチルフェニルポルフィリンを、オキサゾリンのカチオンリビング開環重合開始剤として用い、公知慣用のカチオン重合反応に従って合成する。又は、ハロゲン化メチルフェニルポルフィリンを、スチレン、メタクリレート、アクリルアミドのような重合性不飽和二重結合を有するモノマーのリビングラジカル重合開始剤として用い、塩化銅とビビリジンの存在下に、公知慣用のラジカル重合反応に従い、合成することができる。

【0031】本発明の一般式(I)で表わされる、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリンを中心骨格に有する星型ポリマーは、例えば、以下の製造方法に従って、製造することができる。

【0032】ハロゲン化メチル基を有するポルフィリン誘導体と極性溶媒類とを十分に攪拌してポルフィリン誘導体を完全に溶解させる。この溶液にポルフィリン誘導体に対して、20倍モル以上の2-オキサゾリン類化合物(以下、第1モノマーという。)を加えた後、40℃以上の温度で攪拌しながら反応させる。

【0033】第1モノマーが30%以上消費されたことをガスクロマトグラフィ又は¹H-NMR(核磁気共鳴スペクトル)にて確認の上、20倍モル以上の2-オキサゾリン類化合物(以下、第2モノマーという。)を加え、同一温度又はより高い温度にて攪拌しながら、反応を続ける。反応終了後、適量のメタノール溶媒を加え、混合液を減圧濃縮する。濃縮したポリマー溶液をエーテル溶媒に注ぎ、ポリマーを再沈殿させ、ポリマーを回収する。得られたポリマーを乾燥させて、ポルフィリン色を帯びたポルフィリンを中心有する両親媒性星型オキサゾリン重合体を80%以上の収率で得ることができ

る。

【0034】用いられる2-オキサゾリン類化合物としては、例えば、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-α-メチルビニル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリンの如き2-アルキル-2-オキサゾリン類；2-フェニル-2-オキサゾリン、2-(4-メチルフェニル)-2-オキサゾリンの如き2-アリル-2-オキサゾリン類などが挙げられる。

【0035】また、ポリマー合成に2-オキサゾリン類化合物と同様に単独で用いることができる、あるいは2-オキサゾリン類化合物と併用して用いることができる化合物としては、例えば、2-メチル-1,3,4-オキサジン、2-フェニル-1,3,4-オキサジンの如き1,3-オキサジン類化合物等が挙げられる。

【0036】ハロゲン化メチル基を有するポルフィリン誘導体は、ポルフィリン誘導体を得るための公知慣用の方法、「ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー・ファラデー・トランス(J. Chem. Soc. Faraday Trans.)93巻、3945頁(1997年)」又はそれに準じた方法を用いて容易に製造することができる。例えば、クロロホルムの如き極性溶媒中にヨードメチル基を有するベンズアルデヒドとピロールを1対1のモル比で混合した混合液に、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテルを少量加え、室温で1時間攪拌する。

【0037】次に、これらを攪拌しながら、少量のトリエチルアミンとクロラニルを加えて加熱し1時間ほど還流させる。反応終了後、溶媒を減圧留去させて濃縮する。濃縮液に適量の塩化メチレンを加えて、濾過し、固体物を回収する。固体物をクロロホルムと塩化メチレンの混合溶媒中で再結晶させるか、又はクロロホルムを溶剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分離精製させることにより、ヨードメチル基を有するポルフィリンを35～48%の収率で得ることができる。

【0038】ハロゲン化メチル基を有するポルフィリン誘導体1モルに対して、第1モノマーが20～1000モルの範囲となる割合で加えることが好ましく、60～800モルがより好ましく、100～200モルとなる範囲が特に好ましい。第2モノマーの投入量も上記の割合に準じることができる。

【0039】高分子量の重合体を得るには、前記のモル比を増やすことだけで十分であるが、ポルフィリン誘導体の1分子中のハロゲン化メチル基1つに対して第1モノマー及び第2モノマーを合わせて最大400等量を用いることもできる。

【0040】重合反応温度は、用いる反応溶剤によって、最適な温度条件を設定することが望ましい。例えば、アセトニトリルを溶剤に用いた場合、反応温度は60～80℃の範囲が好ましい。フェニルアセトニトリル

を溶剤に用いた場合は、反応温度を80～140℃の範囲が望ましい。反応温度の設定には、用いる第1モノマー及び第2モノマーの沸点も合わせて考慮することが望ましい。

【0041】反応に用いる極性溶媒は、通常慣用の極性の有機溶剤類であればよく、アセトニトリル、シアノベンゼン、フェニルアセトニトリル、ジメチルアミド、ジメチルアセトアミドの如き極性溶剤類が好ましく、これらの中でもフェニルアセトニトリル、ジメチルアセトアミドが特に好ましい。

【0042】また、本発明の一般式(I)で表わされる、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリンを中心骨格に有する星型ポリマーは、例えば、以下の製造方法に従って、製造することができる。

【0043】ヨードメチル基又はクロロメチル基を有するポルフィリン誘導体と極性溶媒類とを加え、十分に攪拌してポルフィリン誘導体を完全に溶解させる。この溶液に、ポルフィリン誘導体に対して、5倍モルの塩化銅、8倍モルのピピリジン及び20倍モル以上の重合性不飽和二重結合を有する化合物(以下、第1モノマーという)を加え、90℃以上の温度で反応を続ける。

【0044】第1モノマーが50%以上消費されたことをガスクロマトグラフィ又は¹H-NMRにて確認の上、20倍モル以上のオレフィン類化合物(以下、第2モノマーという)を加え、同一温度又はより高い温度にて攪拌しながら、反応を続ける。反応終了後、適量のメタノール溶媒を加えた後、混合液を減圧濃縮する。濃縮したポリマー溶液をメタノール又はクロロホルム中に溶解し、その溶液をエーテル溶媒に注ぎ、ポリマーを再沈殿させてポリマーを回収する。

【0045】更に、回収したポリマーをジメチルホルムアミドに溶解し、その溶液を分子量1000以下の低分子を除ける浸透膜にて、ジメチルホルムアミド溶媒に対し浸透する。残留のポリマー溶液を濃縮した後、得られたポリマーを乾燥させ、ポルフィリン色を帯びたポルフィリン中心の両親媒性星型オレフィン重合体を80%以上の収率で得ることができる。

【0046】用いられるオレフィン類化合物(重合性不飽和二重結合を有する化合物)として、例えば、スチレン、メチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0047】重合反応温度は、例えば、スチレンをモノマーに用いた場合、反応温度としては90～130℃の範囲が好ましい。メタクリレート類及びアクリルアミド類をモノマーに用いた場合は、反応温度を70～140℃の範囲が望ましい。反応温度の設定には、用いる第1

モノマー及び第2モノマーの反応性も合わせて考慮することが望ましい。

【0048】この反応に用いる極性溶媒は、通常慣用の極性の有機溶剤類であればよく、例えば、トルエン、アニソール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如く極性溶剤類が好ましい。

【0049】一般式(I)で表わされる、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリンを中心骨格に有する星型ポリマーの両親媒性ポリマーからなるPは、親水性部分を構成するモノマーXと疎水性部分を構成するモノマーYとの共重合体である。X及びYからなる重合物は、ランダム重合物であっても良いが、ブロック重合物であることが好ましい。

【0050】また、一般式(I)で表わされる、両親媒性ポリマーをアームとし、ポルフィリンを中心骨格に有する星型ポリマーのnは、ポルフィリン骨格のベンゼン環に結合するポリマーPの結合数を表わし、この結合数nは1～3の整数を表わすが、1又は2であることが好ましい。また、ポルフィリン骨格のベンゼン環に結合したポリマーPの結合位置は、ポルフィリン骨格に対してベンゼン環のパラ位、メタ位及びオルト位であり得るが、パラ位とオルト位が好ましい。

【0051】親水性部分を構成するモノマーXとしては、メチルオキサゾリン、エチルオキサゾリンの如きオキサゾリン類ものでも良く、また、メタクリル酸、アクリル酸、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどが挙げられる。疎水性部分を構成するモノマーYとしては、例えば、フェニルオキサゾリン、スチレン、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどが挙げられる。

【0052】両親媒性を有する線状ポリマーからなるポリマーPは、ポリオキサゾリン骨格を有するものが好ましいが、その中でも、ポリフェニルオキサゾリン-ポリメチルオキサゾリン-ブロック共重合体骨格を有するものの、ポリフェニルオキサゾリン-ポリエチルオキサゾリン-ブロック共重合体骨格を有するものが特に好ましい。また、ポリアクリルアミド骨格を有するものも好ましいが、その中でも、N-Iso-プロピルアクリルアミド骨格を有するポリマー、コポリマー、ブロックコポリマーが特に好ましい。

【0053】両親媒性を有する線状ポリマーPの重合度及び組成は、逆マイクロエマルジョンを形成する際に重要な影響を与えるが、一つのポリマーPの重合度は、20～500の範囲が好ましく、50～300の範囲が特に好ましく、100～200の範囲が更に好ましい。1つのポリマーP中の疎水性モノマーの割合は、(疎水モノマー) / [(疎水モノマー) + (親水モノマー)]は、90～10モル%以内が好ましく、70～40モル%以内が特に好ましい。

【0054】中心骨格となるポルフィリンは、無金属体

であっても、1分子中に1つの金属が配位した錯体。金属ポルフィリンであってもよい。錯体を構成する金属としては、鉄、マンガン、亜鉛、銅、錫、モリブデンウム、ルテニウムの如く遷移金属、又は、ユウロピウム、ガドリニウムの如く稀土金属が好ましい。

【0055】これらの星型ポリマーは、疎水性の有機溶剤に可溶であるが、星型ポリマーの疎水性溶液に水溶液を加えることによって、逆マイクロエマルジョンを製造することができる。疎水性の液体として好ましく用いることができる有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸エチル、ブタノール、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼン、アニソールなどが挙げられる。

【0056】逆マイクロエマルジョン水滴の大きさは、水と星型高分子の重量比（水の重量/ポリマーの重）に関係するが、その重量比は1~40が好ましく、2~20が更に好ましい。逆マイクロエマルジョンの液体スフェアの球状安定性は、疎水有機溶剤中に含有する星型高分子の濃度に関係するが、有機溶剤100重量部に対し、星型高分子を0.1~4重量部にすることが好ましい。

【0057】本発明で用いるアルコキシシランは、一般式 $R_nSi(OR')$ 、 n で表われるシラン類である。式中、 R は、アルキル基、アリール基又はそれらの有機基からの誘導体を表わす。また、 R' の炭素原子数1~4のアルキル基を表わす。更に、 n は0~2の整数を表わす。

【0058】これらのアルコキシシラン類の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラ- t -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 iso -プロピルトリメトキシシラン、 iso -プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、

【0059】ビニルトリエトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、

【0060】3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 p -クロロメチルフェニルトリメトキシシラ

ン、 p -クロロメチルフェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランなどが挙げられる。これらのアルコキシシランは、単独で用いることも、二種以上を併用して用いることもできる。

【0061】更に、これらのアルコキシシランと他のメタルアルコキシド類、例えば、アルコキシチタン、アルコキシジルコン、アルミニウムアルコキシド等と併用することもできる。本発明で用いるアルコキシシラン類以外のメタルオキシド類としては、例えば、アルコキシチタン、アルコキシジルコン、アルミニウムオキシドなどが挙げられる。

【0062】アルコキシチタンとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ- iso -プロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラ- $tert$ -ブトキシチタンなどが挙げられる。アルコキシジルコンとしては、例えば、テトラメトキシジルコン、テトラエトキシジルコン、テトラプロポキシジルコン、テトラ- iso -プロポキシジルコン、テトラ- n -ブトキシジルコン、テトラ- $tert$ -ブトキシジルコンなどが挙げられる。

【0063】アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリ- iso -プロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリ- $tert$ -ブトキシアルミニウムなどが挙げられる。

【0064】メタルアルコキシドは、バルクのまま又は混合液の状態で、油性媒体又は逆マイクロエマルジョン溶液に加えることが望ましい。メタルアルコキシド添加量は、星型ポリマーの使用量に合わせ、星型ポリマーの100重量部に対し、メタルアルコキシドは500重量部以上が好ましく、更に好ましく300重量部以上であり、特に好ましくは重量部以上である。

【0065】本発明で用いる水溶性ポリマーとしては、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（アクリルアミド）、ポリ（メチルオキサゾリン）、ポリ（ビニルピリジン塩酸塩）などが挙げられる。更に、本発明で用いる水溶性生体ポリマーとしては、ポリ（グルタミン酸）、ポリ（アスパラギン酸）、ポリ（リジン）、チトクロミC、各種市販DNA粉末又は水溶液、シクロデキストリン（ α 、 β 及び γ 体）などが挙げられる。

【0066】これらの水溶性ポリマーの濃度は、水100重量部に対し、ポリマーは40重量部以下が好ましく、20重量部以下が更に好ましい。また上記の逆マイクロエマルジョンで得られる水滴は、星型ポリマーの構造と性質によって、粒径が200~3000nm範囲にわたる。

【0067】本発明で用いる金属塩類としては、カルシ

ウム、バリウム、鉄、マンガン、亜鉛、銅、カドミニウム、パラジウム、プラチウム、モリブデン、ルテニウム、銀、金、ジルコニウム、セシウム、イリジウム、ユウロジウム、ガドリニウムの硝酸塩、過塩素酸塩又は水中可溶性塩化塩類が挙げられる。これらの金属塩は単独又は他の金属塩と併用することができる。これらの金属塩類の水中濃度は、モル濃度として、2M以下が好ましい。

【0068】本発明で用いる陰イオン性水溶性化合物として、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨド化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、硫黄化ナトリウムなど、また水溶性還元剤化合物としては水素化硼素ナトリウム、しゅう酸、しゅう酸ナトリウム、ヒドラジンなどが挙げられる。これらの陰イオン性又は還元剤化合物の水中濃度は、モル濃度として、2M以下が好ましい。

【0069】本発明で用いる水溶性色素としては、ロダミンA、ロダミンB、ロダミンWT、テトラ(p-メチルピリジニル)ポルフィリン、テトラ(p-スルフォネートフェニル)ポルフィリン、4-(ジメチルアミノ)-N-メチルスチルバゾールウムトシレートなどが挙げられる。これらの色素の水中濃度は、モル濃度として、0.01M以下が好ましい。

【0070】上記の逆マイクロエマルジョン中には、液体スフェアの水中に含まれる化合物とバルクの疎水オイル相に含まれる化合物間の液・液界面での化学反応、例えば、メタルアルコキシドのゾルゲル反応、又は金属塩のイオン交換反応により、星型ポリマーと金属酸化物又は金属塩がハイブリッドされた固体微粒子を製造することができる。

【0071】ゾルゲル反応に用いるメタルアルコキシドとしては、オイル相に可溶であるアルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコン、アルコキシアルミナ類が好ましく、アルコキシシランとアルコキシチタンが特に好ましい。また、ゾルゲル反応を制御するには、液体スフェア中の水溶液は、酸性又はアルカリ性であることが好ましく、それらのpHは1以下、又は14以上であることが特に好ましい。

【0072】ゾルゲル反応を引き起こす際に、液体スフェア中に含まれる化合物は、それらの水中溶解性のため、液体スフェアから疎水オイル相へ滲み出されることがなく、固体粒子ができると同時に、内部に封じられる。従って、一つの粒子に、多元構造のハイブリッド材料の構成が可能となる。

【0073】また、上記の逆マイクロエマルジョンを用いる場合、液体スフェアの水中に含まれる化合物はそれと反応できる他の化合物が含まれる液体スフェアと混合された時、エマルジョン同士の融合などを経て、それらの化合物の液体スフェア中での化学反応、例えば、銀イオンとハロゲンイオンとのイオン交換反応による沈殿化

反応、カドミニウムイオンと硫黄イオンとの沈殿化反応などにより、ポリマーと固体無機塩がハイブリッドされた固体微粒子を製造することができる。

【0074】このようなポリマー・無機塩ハイブリッドの微粒子の製造には、金属陽イオンを含むエマルジョンと陰イオンを含むエマルジョンを等量の体積で混合し、室温にて反応させることが望ましい。液体スフェア中に含まれる金属陽イオン濃度又は陰イオン濃度は2M以下が好ましく、0.5M以下は特に好ましい。

【0075】本発明の逆マイクロエマルジョンは、ポルフィリン又は金属ポルフィリンを内包したマイクロ又はサブマイクロ球状体であり、それらはポルフィリン類に関わるP-450酸化触媒、光合成における光触媒、光化学ホールバーニング(PHB)における光記録材料、レーザー有機色素の光増幅、光・電子デバイス分野における光電変換素子、太陽電池、酸素・亜酸化窒素のガスセンサー、遺伝子・臨床におけるDNA定量センサー及び光線力学ガン診断・ガン治療等、広い分野での複合先端材料の製造に有用である。

【0076】更に、本発明は、ポルフィリン類に関わる機能に加え、機能性逆マイクロエマルジョン中で、メタルアルコキシドのゾルゲル反応や、金属塩のイオン交換反応により形成される、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物又は金属塩との複合体からなる微粒子を提供し、これらの微粒子はシリカ、チタニア、ジルコニア及びアルミナに関わる光活性、半導体、触媒、触媒支持体、抗腐蝕体材料や希土金属類の酸化物粒子の製造にも有用に用いられる。

【0077】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」は特に断りがない限り、「重量部」を表わす。

【0078】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」は特に断りがない限り、「重量部」を表わす。

【0079】[分子量測定法] 高速液体クロマトグラフィー(GPC、東ソウ株式会社製、HLC-8000、RI検出器、TSKgel2000x1+3000Hx1+5000Hx1+guardcolumnHx1-H、溶媒DMF、流速1.0ml/分、温度40℃)にて測定した。

【0080】[粒径及び粒径分布の測定法] 動的光散乱(DLS)法によるミセル粒径及び粒径分布は、Microtrac粒度分析計(日機装株式会社製、9203-UPA、レーザー光780nm、反射角180°、温度25℃)にて測定した。

【0081】(合成例1) 一般式(I)において、Pがポリ(メチルオキサゾリン)-ポリ(フェニルオキサゾ

リン) からの両親媒性を有する線状ポリマーであり、結合位置と結合数が4カ所のバラ位である星型ポリ(メチルオキサゾリン-b-フェニルオキサゾリン) (略号: S-MO-b-PO) の合成例]

【0082】1-1. [テトラ(p-ヨードメチルフェニル) ポルフィリン (略号: TIMPP) の合成例]

還流冷却器、三方コック及びガスバブリング管を備えた容量1000mlの茄子型フラスコに、p-ヨードメチルベンズアルデヒド0.98g、ピロール0.28g及びクロロホルム400mlを加えた。この混合溶液をスターで攪拌しながら、アルゴンガスで10分間バブリングした。その後、三臭化ホウ素0.02mlのジエチルエーテル溶液を加え、その混合溶液を室温で1時間攪拌した。

【0083】続いて、トリエチルアミン0.23ml及びクロラニル0.74gを加えて、その混合液を1時間還流させた。反応終了後、反応混合液を室温まで降温し、溶媒を減圧留去させて反応生成物を濃縮した。濃縮液に適量の塩化メチレンを加えて濾過し、不溶性固体物を回収し、その固体物を少量のクロロホルム溶解した

後、シリカカラムを用いて分離精製し、テトラ(p-ヨードメチルフェニル) ポルフィリン0.55gを得た。(収率47%) TIMPPの構造は、¹H-NMR (核磁気共鳴スペクトル)、UV-Vis (紫外-可視吸収スペクトル)、Mass (質量) 分析、元素分析にて同定した。

【0084】¹H-NMR (300MHz, CDCl₃ 中、(CH₃)₄Si内部標準物): δ (ppm): -2.8 (s, 2H)、4.7 (s, 8H)、7.7~7.8 (d, 8H)、8.1~8.2 (d, 8H)、8.8 (s, 8H)

【0085】UV-Vis (CHCl₃ 中): λ_{max} (nm): 419.2、515.3、541.5、590.3、648.8

FAB-Mass: m/z: 1174、1175

【0086】元素分析: (測定値) C=49.02%、H=2.74%、N=4.65%、(計算値) C=49.09%、H=2.92%、N=4.77%

【0087】1-2. [TIMPPを開始剤に用いた星型ポリ(メチルオキサゾリン-b-フェニルオキサゾリン) (略号: S-MO-b-PO) の合成]

三方コックを備えた容量50mlの二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、先に得たTIMPP0.0352g、フェニルアセトニトリル8.0mlを加え、室温で攪拌して、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液に、TIMPPに対して400倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン1.06ml (1.02g) をシリンジにて加えた後、100℃で24時間攪拌しながら反応させた。

【0088】この時点で、2-メチル-2-オキサゾ

リンの転化率は98%であった。反応液温度を60℃に下げた後、TIMPPに対して、200倍モル数に相当する2-フェニル-2-オキサゾリン0.883g及びフェニルアセトニトリル4.0mlを加えた後、再び100℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール10mlを加えた後、反応混合液を減圧濃縮した。

【0089】残留物をメタノール15ml中に溶解し、この溶液をテトラヒドロフラン100ml中に注いで、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引濾過後、得られた重合体をP205が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥させた。更に、真空ポンプにて減圧し、真空中24時間乾燥させて、星型ポリ(メチルオキサゾリン-b-フェニルオキサゾリン) (略号: S-MO-b-PO) 1.88gを得た。(収率96.9%)

【0090】このようにして得たS-MO-b-POのGPC (ゲル・浸透・クロマトグラフィー) を用いて測定した数平均分子量は26000で、分子量分布は1.47であった。また、¹H-NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロール環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は142であった。更に、¹H-NMR測定によるメチルオキサゾリン残基とフェニルオキサゾリン残基とのモル組成比は68/32であった。

【0091】<合成例2> (TIMPPを開始剤に用いた、一般式(I)において、Rがポリ(エチルオキサゾリン)-ポリ(メチルオキサゾリン)ブロック共重合体からの両親媒性を有する線状ポリマーであり、置換位置と置換数が4カ所のバラ位である星型ポリ(エチルオキサゾリン-b-メチルオキサゾリン) (略号: S-EO-b-MO) の合成)

三方コックを備えた容量50mlの二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、先に得たTIMPP0.0352g、フェニルアセトニトリル8.0mlを加え、室温で攪拌して、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液に、TIMPPに対して600倍モル数に相当する2-エチル-2-オキサゾリン1.78gをシリンジにて加えた後、100℃で24時間攪拌しながら反応させた。

【0092】この時点で、2-メチル-2-オキサゾリンの転化率は98%であった。反応液温度を60℃に下げた後、TIMPPに対して、300倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン0.766g及びフェニルアセトニトリル4.0mlを加えた後、再び100℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール10mlを加えた後、反応混合液を減圧濃縮した。

【0093】残留物をメタノール15ml中に溶解し、

この溶液をテトラヒドロフラン 100 ml 中に注いで、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引濾過後、得られた重合体を五酸化リンが置かれたデシケータに入れ、1 時間アスピレータで吸引乾燥させた。更に、真空ポンプにて減圧し、真空下 24 時間乾燥させて、星型ポリ (エチルオキサゾリン-*b*-メチルオキサゾリン) (略号: S-EO-*b*-MO) 2.34 g を得た。(収率 91%)

【0094】このようにして得た S-EO-*b*-MO の GPC を用いて測定した数平均分子量は 25200 で、分子量分布は 1.45 であった。また、¹H-NMR により、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるボルフィリンのピロール環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は 210 であった。更に、¹H-NMR 測定によるメチルオキサゾリン残基対エチルオキサゾリン残基のモル組成比は 37/63 であった。

【0095】<合成例 3> (TIMPP を開始剤に用いた、一般式 (I) において、R がポリ (メチルオキサゾリン)-ポリ (エチルオキサゾリン) 共重合体からなる両親媒性を有する線状ポリマーであり、置換位置と置換数が 4 カ所のパラ位である星型ポリ (メチルオキサゾリン-*c*-フェニルオキサゾリン) (略号: S-MO-*c*-PO) の合成)

三方コックを備えた容量 50 ml の二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、先に得た TIMPP 0.0352 g、フェニルアセトニトリル 8.0 ml を加え、室温で攪拌して、TIMPP を完全に溶解させた。

【0096】この溶液に、TIMPP に対して 400 倍モル数に相当する 2-メチル-2-オキサゾリン 1.021 g、300 モル相当する 2-フェニル-2-オキサゾリン 1.325 g をシリンジにて加えた後、60℃で 24 時間攪拌しながら反応させた後、反応温度を 100℃に上げ、更に 24 時間攪拌を続けた。

【0097】反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール 10 ml を加えた後、反応混合液を減圧濃縮した。残留物をメタノール 15 ml 中に溶解し、この溶液をテトラヒドロフラン 100 ml 中に注いで、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引濾過後、得られた重合体を P₂O₅ が置かれたデシケータに入れ 1 時間アスピレータで吸引乾燥させた。更に、真空ポンプにて減圧し、真空下 24 時間乾燥させて、星型ポリ (メチルオキサゾリン-*c*-フェニルオキサゾリン) (略号: S-MO-*c*-PO) 2.06 g を得た。(収率 88%)

【0098】このようにして得た S-MO-*c*-PO の GPC を用いて測定した数平均分子量は 21000 で、分子量分布は 1.32 であった。また、¹H-NMR により、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるボルフィリンのピロール環プロトンとの

積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は 124 であった。更に、¹H-NMR 測定によるメチルオキサゾリン残基対フェニルオキサゾリン残基のモル組成比は 68/32 であった。

【0099】<合成例 4> (一般式 (I) において、R がポリ (スチレン)-ポリ (アクリルアミド) ブロック共重合体からなる両親媒性を有する線状ポリマーであり、置換位置と置換数が 4 カ所のパラ位である星型ポリ (スチレン-*b*-アクリルアミド) (略号: S-St-*b*-AAm) の合成)

4-1. [テトラ (p-クロロメチルフェニル) ポルフィリン (略号: TCMP) の合成]

還流冷却器、三方コック及びガスバブリング管を備えた容量 1000 ml の茄子型フラスコに、クロロメチルベンズアルデヒド 0.62 g、ピロール 0.28 g 及びクロロホルム 400 ml を加えた。この混合溶液をスターラで攪拌しながら、アルゴンガスで 10 分間バブリングした。その後、三臭化ホウ素 0.02 ml のジエチルエーテル溶液を加え、その混合溶液を室温で 1 時間攪拌した。

【0100】続いて、トリエチルアミン 0.23 ml 及びクロラニル 0.74 g を加えて、その混合液を 1 時間還流させた。反応終了後、反応混合液を室温まで降温し、溶媒を減圧留去させて反応生成物を濃縮した。濃縮液に適量の塩化メチレンを加えて、濾過し、不溶性固体物を回収し、その固体物のクロロホルム溶液とした後、シリカカラムを用いて分離精製し、その分離液をロータリエバポレータを用いて蒸発乾固させて、テトラ (p-クロロメチルフェニル) ポルフィリン (略号: TCMP) 0.35 g を得た。(収率 45%)

【0101】4-2. [TCMP を開始剤に用いた星型ポリ (スチレン-*b*-アクリルアミド) (略号: S-St-*b*-AAm) の合成]

三方コックを備えた容量 50 ml の二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、先に得た TCMP 0.026 g、塩化銅 0.027 g、2, 2'-ビピリジン 0.084 g、アルゴンガスでバブリングした脱空気ジメチルホルムアミド 2.0 ml を加え、室温で攪拌して、固体物を完全に溶解させた。この溶液に、TCMP に対して 120 倍モル数に相当する脱空気スチレン 0.375 g をシリンジにて加えた後、130℃で 24 時間攪拌しながら反応させた後、反応温度を 60℃に下げ、アルゴンガスを流しながら、5.0 ml のジメチルアミドに 0.426 g のアクリルアミドを溶解した溶液をシリンジにて加えた。

【0102】この反応液を再度 130℃まで加熱し、24 時間攪拌した。反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール 10 ml を加えた後、反応混合液を減圧濃縮した。残留物をジメチルホルムアミド 15 ml 中に溶解し、この溶液をジエチルエーテル 100 ml 中に注い

で、重合体を沈殿させた。

【0103】得られた重合体を再度10mlのジメチルホルムアミドに溶解し、その溶液を分子量1000以下の低分子を除ける浸透膜にて、ジメチルホルムアミド溶媒に対し24時間浸透した。残留液を濃縮再沈殿させ、吸引濾過後、得られた重合体を五酸化リンが置かれたデシケートに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥させた。更に、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させて、銅がポルフィリンに配位した星型ポリ(スチレン-*b*-アクリルアミド) (略号: S-S*t-b*-AAm) 0.735gを得た。(収率88.9%)

【0104】このようにして得たS-S*t-b*-AAmのGPCを用いて測定した数平均分子量は16000で、分子量分布は1.25であった。また、¹H-NMRにより、重合体アームにおけるフェニルプロトンとアミドプロトンの合計値と重合体中心におけるポルフィリンのピロール環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は75であった。更に、¹H-NMR測定によるスチレン残基対アクリルアミド残基のモル組成比は34/66であった。

【0105】<実施例1>(星型ポリオキサゾリン共重合体を用いた逆マイクロエマルジョンの調製)
クロロホルム80部に、合成例3で得た星型ポリ(メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-*c-o*-PO) 1.5部を溶解してなる星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、水10部を添加した後、5分間攪拌して、コーヒー色の不透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。動的光散乱法により、逆マイクロエマルジョン液中の水滴の粒径を測定したところ、0.03~2μmの範囲にあった。

【0106】<実施例2>(星型ポリオキサゾリンブロック共重合体を用いた逆マイクロエマルジョンの調製)
クロロホルム80部に、合成例2で得た星型ポリ(エチルオキサゾリン-*b*-メチルオキサゾリン) (S-EO-*b*-MO) 1.5部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、水10部を添加した後、5分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。動的光散乱法により、逆マイクロエマルジョン液中の水滴の粒径を測定したところ、0.03~2μmの範囲にあった。

【0107】実施例2において、クロロホルムに代えて重クロロホルムを用いた系で得られた逆マイクロエマルジョンについて、¹H-NMR法により、逆マイクロエマルジョン形成前後の星型ポリオキサゾリンブロック共重合体を構成する両親媒性基を有する線状ポリマー部分のプロトンシグナルの波形を観測したところ、水を添加する前に重クロロホルム中に溶解した共重合体は、水を添加して、逆マイクロエマルジョンが形成されるに従って、ポリメチルオキサゾリン由来の繰り返し単位が、逆マイクロエマルジョンの水滴中に溶け込み、それとは反

対に、ポリエチルオキサゾリン由来の繰り返し単位が、重クロロホルム中に溶解していることを確認することができた。

【0108】<実施例3>(有機相にテトラエトキシシランを、水滴に硝酸銀を含有する逆マイクロエマルジョンの調製)

クロロホルム80部に、合成例3で得た星型ポリ(メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-*c-o*-PO) 1.5部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、テトラエトキシシラン10部を溶解した後、0.02M硝酸銀水溶液12部を添加し、5分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0109】<実施例4>(有機相にテトラエトキシシランを、水滴にポリメタクリル酸を含有する逆マイクロエマルジョンの調製)

クロロホルム80部に、合成例3で得た星型ポリ(メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-*c-o*-PO) 1.5部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、テトラエトキシシラン10部を溶解した後、水10部にポリ(メタクリル酸)1部を含有する水溶液を添加し、5分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0110】<実施例5>(星型ポリスチレン-ポリアクリルアミド)ブロック共重合体を用いた逆マイクロエマルジョンの調製)

トルエン100部に、合成例4で得た星型ポリ(スチレン-*b*-アクリルアミド) (S-S*t-b*-AAm) 2部を溶解して星型ポリマーのトルエン溶液を調製した。この溶液に、水10部を添加して、5分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0111】<実施例6>(有機相にテトラエトキシシランを、水滴にDNAを含有する逆マイクロエマルジョンの調製)

クロロホルム80部に、合成例3で得た星型ポリ(メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-*c-o*-EO) 1.5部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、テトラエトキシシラン10部を溶解した後、水10部にDNA1部を含有する水溶液を添加し、5分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0112】<実施例7>(有機相にテトラエトキシシランを、水滴に水素化硼素ナトリウムを含有する逆マイクロエマルジョンの調製)

クロロホルム80部に、合成例3で得た星型ポリ(メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-*c-o*-EO) 1.5部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、テトラエトキシシラン10部を溶解した後、5%水素化硼素ナトリウム水

溶液 10 部を添加し、5 分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0113】<実施例 8> (有機相にテトラエトキシシラン含有、水滴にはポリメタクリル酸含有の逆マイクロエマルジョンから星型ポリマー・シリカ・ポリメタクリル酸三元複合体球状微粒子の合成)

クロロホルム 80 部に、合成例 3 で得た星型ポリ (メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-c-o-P-O) 1.5 部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、テトラエトキシシラン 10 部を溶解した後、濃度 0.07 g/cm^3 のポリメタクリル酸水溶液 5 部を添加し、5 分間攪拌して、

コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0114】この逆マイクロエマルジョン液を攪拌しながら、濃度 1M の HCl 水溶液 3 部を加え、逆エマルジョンの水滴を強い酸性にした。この逆マイクロエマルジョンを室温で 24 時間放置し、テトラエトキシシランのゾル・ゲル反応を進行させた。反応系で生成した不溶性粒子を酢酸エチルエステルで繰り返し洗浄した後、メタノールに入れ替え、遠心分離器にて繰り返し洗浄し、薄紫色の星型ポリマー・シリカ・ポリメタクリル酸三元複合体の球状微粒子を得た。これらの球状微粒子は、蛍光顕微鏡の可視光照射下強い赤色の蛍光を発光した。透過型電子顕微鏡で観察した結果、球状粒子の直径は $50 \sim 250 \text{ nm}$ であった。図 1 に透過型電子顕微鏡写真を示す。

【0115】<実施例 9> (有機相にテトラエトキシシラン含有、水滴に 1M 塩酸含有の逆マイクロエマルジョンから星型ポリマー・シリカハイブリッド中空球状微粒子の合成)

クロロホルム 80 部に、合成例 3 で得た星型ポリ (メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-c-o-P-O) 1.5 部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、テトラエトキシシラン 10 部を溶解した後、濃度 1M の HCl 水溶液 8 部を加え、5 分間攪拌して、コーヒー色の半透明な逆マイクロエマルジョン液を得た。

【0116】この逆マイクロエマルジョンを室温で 48 時間放置し、テトラエトキシシランのゾル・ゲル反応を進行させた。反応系で生成した不溶性粒子を酢酸エチルエステルで繰り返し洗浄した後、メタノールに入れ替え、遠心分離器にて繰り返し洗浄し、薄紫色の星型ポリマー・シリカハイブリッドの微粒子を得た。これらの微粒子は、蛍光顕微鏡の可視光照射下強い赤色の蛍光を発光した。また、これらの微粒子の吸収スペクトルでは、分子レベルでのポルフィリン特有のソーレ帯及び Q バンドが 420 、 518 、 554 、 592 、 647 nm に現れ、これらの蛍光スペクトルでは、 420 nm の励起光により、 649 nm にポルフィリン由来の蛍光ピークが

現れた。

【0117】透過型電子顕微鏡で観察した結果、これらは球状微粒子であった。図 2 に透過型電子顕微鏡写真を示す。球状微粒子の断面写真 (図示せず) から、内部に多くの中空構造が含まれることが示唆され、それらの球状の中空内径は $22 \sim 25 \text{ nm}$ の範囲であった。即ち、これらの球状微粒子の内部には、 30 nm 以下の球状の空洞が多く含まれており、球状微粒子の粒径が大きいほど、その空洞の数は多くなったが、内部の空洞径はいずれも殆ど同一で、 30 nm 以下であった。図 3 に透過型電子顕微鏡写真のスカナー読みとり図が不鮮明である為、透過型電子顕微鏡写真の模式図を示す。

【0118】<実施例 10> (水滴中に溶解された化合物が塩化カドミニウムと硫黄化ナトリウムからなる二つの逆マイクロエマルジョンの混合による星型ポリマー・硫黄化カドミニウムハイブリッド微粒子の合成)

クロロホルム 80 部に、合成例 3 で得た星型ポリ (メチルオキサゾリン-フェニルオキサゾリン) (S-MO-c-o-P-O) 1.5 部を溶解して星型ポリマーのクロロホルム溶液を調製した。この溶液に、 0.1 M の塩化カドミニウム水溶液 8 部を加え、5 分間攪拌して、半透明な逆マイクロエマルジョン液 (A) を得た。同様な方法で、ポリマーのクロロホルム溶液に、 0.1 M の硫黄化ナトリウム水溶液 8 部を加え、半透明な逆マイクロエマルジョン液 (B) を得た。

【0119】逆エマルジョン (A) を激しく攪拌しながら、それに逆エマルジョン (B) を加え、室温で 1 時間攪拌を続けた。その後、反応液を一晩静置した。反応液を遠心分離し、上澄みを取り出した後、残留の微粒子にメタノールを加え、遠心分離にて洗浄を繰り返し、星型ポリマーと硫黄化カドミニウムがハイブリッドされた微粒子を得た。これらの微粒子は $20 \sim 100 \text{ nm}$ の粒径を示した。また、これらの微粒子の蛍光顕微鏡から、ポルフィリン由来の赤い蛍光が観測された。

【0120】

【発明の効果】本発明は、光機能、触媒機能、色素機能を有するポルフィリンを中心骨格に有し、種々の金属塩、水溶性高分子又は色素を含有する両親媒性星型ポリマーの逆マイクロエマルジョン、該逆マイクロエマルジョン中での化学反応により形成される、光触媒支持体等に有用な、両親媒性星型ポリマーと金属酸化物又は金属塩との複合体からなる微粒子を提供することができる。

【0121】本発明の機能性逆マイクロエマルジョンは、ポルフィリンを有する両親媒性星型ポリマーを用いることで、ポルフィリンの機能が付与された逆マイクロエマルジョンである。また、本発明の機能性逆マイクロエマルジョンは、その形態として、有機相にメタルアルコキシドを含有し、水滴に種々の水溶性化合物 (金属塩、還元剤、合成高分子、生体高分子) を含有する逆マイクロエマルジョンを容易に作製することができる。

【0122】本発明の機能性逆マイクロエマルジョン及び微粒子は、ナノからミクロスケールの有機・無機ハイブリッド微粒子材料として有用であり、それらは含有されるポルフィリンや金属塩に関わる酸化触媒、光触媒、マイクリアクター、光電変換素子、非線形材料、太陽電池、ガスセンサー、DNAセンサー、光線力学ガン診断等の種々の用途において有用である。

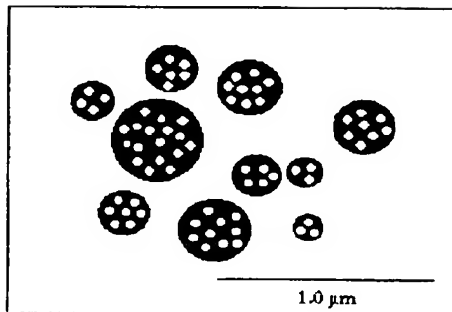
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例8で得た三元複合体微粒子の100000倍の透過型電子顕微鏡写真である。なお、写真右下の

【図1】



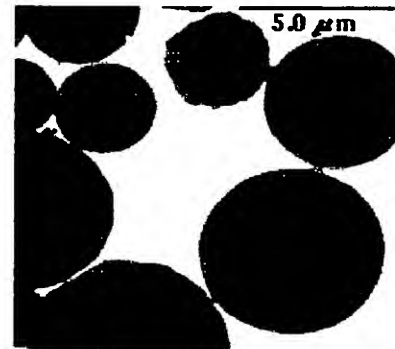
【図3】



横長の線は、全長で250nmに相当する長さを示している。

【図2】実施例9で得た両親媒性星型ポリマーと金属酸化物との複合体からなる微粒子の透過型電子顕微鏡写真である。なお、写真右下の横長の線は、全長で5.0 μmに相当する長さを示している。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08K 3/26
3/28
3/30
3/32
3/38
5/057
5/09
5/19

識別記号

F I

C08K 3/26
3/28
3/30
3/32
3/38
5/057
5/09
5/19

テ-マコード (参考)

5/3412
C 0 8 L 101/14
C 0 9 B 67/46
C 0 9 C 1/40
3/10

5/3412
C 0 8 L 101/14
C 0 9 B 67/46
C 0 9 C 1/40
3/10

Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.